

15.11.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

ESU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 4月27日

REC'D 06 JAN 2000

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第119075号

出 願 人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

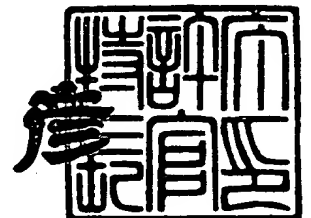
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3087708

【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-4026
【提出日】 平成11年 4月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
C08K 3/34
C08G 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-B504

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-B306

【氏名】 野間 智也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-5-31-A407

【氏名】 興梠 光治

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

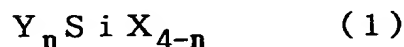
【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ、温度280℃、歪み速度100(1/s)での樹脂組成物の伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差($\eta_e - 3\eta$)が300Pa・s以上である事を特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：

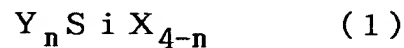


(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ温度280℃において、樹脂組成物の歪み速度100(1/s)での η_e と歪み速度1000(1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500Pa・s以上である事を特徴とする、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 温度280℃において、樹脂組成物の歪み速度100(1/s)での η_e と歪み速度1000(1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500Pa・s以上である事を特徴とする、請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有す

るポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ温度280℃での樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8秒以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 温度280℃での樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8秒以上ある事を特徴とする、請求項1、2、または3記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂は機械的特性、電気的特性、耐薬品性に優れるため、電気・電子部品、機械部品、OA機器部品、家電製品部品など様々な分野で用いられている。しかしながら、熱可塑性ポリエステル樹脂の中でも、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂やポリエチレンテレフタレート繰り返し単位を基本骨格としたものを成形材料として使用する場合、該樹脂の結晶化速度が小さいことから工業的応用が限られていた。例えば、通常実施されている100℃以下の金型で成形すると、離型性が悪い為に成形品の表面性が低下する等、形状安定性が著しく損なわれたり、また、金型内での保持時間を長くする必要がある為に成形サイクルが長くなる等、成形性における欠点を有している。

【0003】

この様な、結晶化速度における問題に対する改善策として、(1) タルク、マイカ、シリカなどの無機添加剤（特公昭46-38707号公報、特公昭47-27142号公報等）、(2) α -オレフィンと不飽和カルボン酸塩との共重合物（特公昭45-26225号公報等）、(3) 安息香酸ナトリウム等の有機カルボン酸塩（特公昭46-29977号公報、特開昭54-158452号公報等）を結晶化核剤として添加する技術が開示されている。

【0004】

しかしながら、上記(1)(2)(3)の技術、すなわち単なる結晶化核剤の添加による効果は、金型への樹脂充填後の冷却時間や金型温度等の成形条件、あるいは成形品の形状に大きく左右され、それらの条件によっては結晶化が十分に進まないため、問題は解決されない。更に、(1)の技術では、無機添加剤は多量に添加する必要があるが、その場合、得られる成形品の強度低下、色調悪化、表面性低下が起こり、(2)の技術では、弾性率の低下が起こり、(3)の技術では、樹脂の分子量低下による機械的特性の低下が起こるといふ、別の問題も生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、成形条件や成形品の形状によらず、熱可塑性ポリエステル樹脂の離型性・成形サイクル等の成形性を改善する技術は提供されていないのが現状であり、本発明の目的はこのような従来の問題を改善することにある。

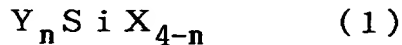
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、単位層に分離劈開した膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されることによって得られるシラン粘土複合体を用い、該シラン粘土複合体が、従来技術では達成できない程度に、非常に微小な薄板状に細分化した状態で、熱可塑性ポリエステル樹脂中で個々独立に均一分散する事によって、伸長粘度 η_e 等のレオロジー特性が改質され、それによって成形性が改善された熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



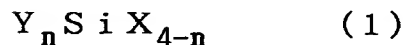
(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ、温度280℃、歪み速度100(1/s)での樹脂組成物の伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差($\eta_e - 3\eta$)が300Pa・s以上である、ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0008】

好ましい実施態様としては、温度280℃における、樹脂組成物の歪み速度100(1/s)での η_e と歪み速度1000(1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500Pa・s以上である事を特徴とする、前記記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0009】

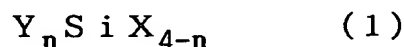
本発明の第2は、熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ、温度280℃において、樹脂組成物の歪み速度100(1/s)での η_e と歪み速度1000(1/s)での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500Pa・s以上である、ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0010】

本発明の第3は、熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(1)：



(ただし、 n は0～3の整数であり、 Y は、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、 X は加水分解性基および／または水酸基である。 n 個の Y 、 $4-n$ 個の X は、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ、温度280℃での樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8秒以上である、ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0011】

好ましい実施態様としては、温度280℃での樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0}\eta_0$ が、0.8秒以上ある事を特徴とする、前記いずれか記載のポリエステル樹脂組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0013】

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

【0014】

熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチ

レンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

【0015】

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0016】

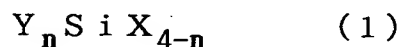
前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0017】

熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8（dl/g）であり、さらに好ましくは0.3～1.5（dl/g）であり、特に好ましくは0.3～1.2（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐衝撃性が低く、また、2.0（dl/g）より大きい場合は熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0018】

本発明で用いられるシラン粘土複合体とは、膨潤性ケイ酸塩に下記一般式（1）：



（ただし、nは0～3の整数であり、Yは、炭素数1～25の炭化水素基、及び炭素数1～25の炭化水素基と置換基から構成される有機官能基であり、Xは加水分解性基および／または水酸基である。n個のY、4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。）で表されるシラン系化合物が導入されているものであ

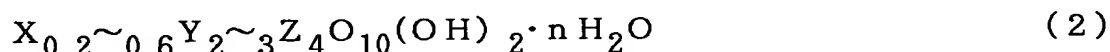
る。

【0019】

上記の膨潤性ケイ酸塩は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから成り、その例としては、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。膨潤性ケイ酸塩としてスメクタイト族粘土および膨潤性雲母を使用する場合が、本発明のポリアリレート樹脂組成物中における膨潤性ケイ酸塩の分散性、入手の容易さ及び樹脂組成物の物性改善の点から好ましい。

【0020】

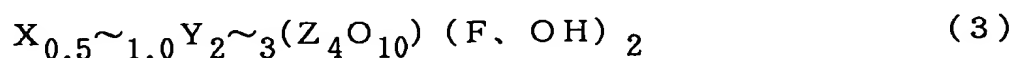
前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(2)：



(ただし、XはK、Na、 $1/2Ca$ 、及び $1/2Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約 $10\sim 17\text{\AA}$ であり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ $1000\text{\AA}\sim 1000000\text{\AA}$ である。

【0021】

また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(3)：

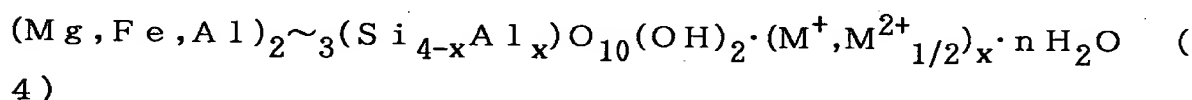


(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る

群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17 Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000~1000000 Åである。

【0022】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(4)：



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x=0.6 \sim 0.9$ 、 $n=3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライトの初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10~17 Åであり、凝集状態でのバーミキュライトの平均粒径は約1000~5000000 Åである。

【0023】

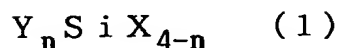
膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、本発明のポリエステル樹脂組成物中の分散性、入手の容易さ及び樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0024】

膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0025】

膨潤性ケイ酸塩に導入されるシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され得、下記一般式(1)：



で表されるものである。一般式(1)中の n は0～3の整数であり、 Y は、置換基を有していても良い炭素数1～25の炭化水素基である。炭素数1～25の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。 X は加水分解性基および(または)水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される1種以上である。一般式(1)中、 n または $4-n$ が2以上の場合、 n 個の Y または $4-n$ 個の X はそれぞれ同種でも異種でも良い。

【0026】

本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0027】

上記一般式(1)において、 Y が炭素数1～25の炭化水素基である場合の例としては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、

メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3- β -ナフチルプロピルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。Yが炭素数1~25の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、及び γ -アニリノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、 γ -クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられ

る。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -シアノエチルトリエトキシシランおよび γ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランが挙げられる。前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基(SiOH)の形であり得る。

【0028】

上記のシラン系化合物の置換体、または誘導体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、又は2種以上組み合わせて使用され得る。

【0029】

本発明で用いられるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在により、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大し得る。例えば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状態に戻るが、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3倍以上、好ましくは1.5倍以上、更に好ましくは1.7倍以上、特に好ましくは2倍以上拡大している。このように、シラン系化合物が導入されることにより、および底面間隔が拡大されることにより、シラン粘土複合体と樹脂との親和性を高めることができる。

【0030】

ここで、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されている事は種々の方法で確認し得る。確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0031】

まず、テトラヒドロフランやクロロホルムなどの有機溶剤を用いてシラン粘土複合体を洗浄する事によって、単に吸着しているシラン系化合物を洗浄し除去す

る。洗浄後のシラン粘土複合体を乳鉢などで粉体状にしたのち十分に乾燥する。次いで、シラン粘土複合体を粉末状の臭化カリウム (KBr) 等のような窓材質と所定の比率で十分に混合して加圧錠剤化し、フーリエ変換 (FT) - IR を用い、透過法等により、シラン系化合物に由来する吸収帯を測定する。より正確に測定することが所望される場合、あるいは導入されたシラン系化合物量が少ない場合には、十分に乾燥した粉末状のシラン粘土複合体をそのまま拡散反射法 (DRIFT) で測定することが望ましい。

【0032】

また、シラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩よりも拡大している事は、種々の方法で確認し得、確認の方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0033】

すなわち、上記と同様にして、吸着しているシラン系化合物を有機溶媒で洗浄してシラン粘土複合体から除去し、乾燥した後に、小角 X 線回折法 (SAXS) などで確認し得る。この方法では、粉末状のシラン粘土複合体の (001) 面に由来する X 線回折ピーク角値を SAXS で測定し、Bragg の式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。同様に初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を測定し、この両者を比較することにより底面間隔の拡大を確認し得る。

【0034】

前記のように、有機溶剤で洗浄した後に、添加したシラン系化合物に由来する吸収帯が FT-IR 等で観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることを SAXS 等で測定することにより、シラン粘土複合体が生成していることが判る。

【0035】

本発明のポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対するシラン粘土複合体の配合量の下限値は、代表的には 0.1 重量部であり、好ましくは 0.3 重量部であり、より好ましくは 0.5 重量部であり、さらに好ましくは 1.0 重量部であり、特に好ましくは 1.5 重量部である。配合量の上限値は、代表的には 50 重量部であり、好ましくは 45 重量部であり、より

好ましくは40重量部であり、更に好ましくは35重量部であり、特に好ましくは30重量部となるように調製される。シラン粘土複合体の配合量の下限値が0.1重量部未満であると成形性、形状安定性への効果が不充分となる場合があり、上限値が50重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【0036】

また、シラン粘土複合体に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.1重量%であり、好ましくは0.3重量%であり、より好ましくは0.5重量%であり、さらに好ましくは1.0重量%であり、特に好ましくは1.5重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には30重量%であり、好ましくは28重量%であり、より好ましくは25重量%であり、更に好ましくは23重量%であり、特に好ましくは20重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.1重量%未満であると成形性、形状安定性への効果が不充分となる場合があり、上限値が30重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【0037】

ここで、灰分率とは、約620℃でポリエステル樹脂組成物を加熱灰化した時に残留する膨潤性ケイ酸塩成分の樹脂に対する重量比率をいい、例えば、JIS K 7052に準じて測定される。

【0038】

本発明のポリエステル樹脂組成物の特徴はレオロジー特性にあり、例えば、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ 、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ 、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ で表され得る。

【0039】

前記の伸長粘度 η_e と剪断粘度の3倍値である 3η との差、 $\eta_e - 3\eta$ は、樹脂の歪み硬化性の指標と成り得る。歪み硬化性とは歪みが大きくなるに伴って伸長粘度が大きくなる性質をいう。歪み速度に関しては、日本レオロジー学会誌、vol.13、p.13~23に記載されている。

【0040】

棒状または短冊状に成形した試料を溶融状態で引っ張ることにより伸長粘度を測定する方法において、歪み硬化性が無い場合は、試料を引き延ばす（歪みを大きくする）に伴って伸長粘度の値が大きくなった後に 3η に近づき定常値に達する。一方、歪み硬化性がある場合は、歪みを大きくするに伴って伸長粘度の値が 3η から大きく立ち上がったのちに定常値に達する。すなわち、歪み硬化性がない場合の $\eta_e - 3\eta$ は 0 以下であり、歪み硬化性がある樹脂の $\eta_e - 3\eta$ は 0 より大きく、歪み硬化性が高いほどその値は大きい。 $\eta_e - 3\eta$ が歪み硬化性の指標と成り得るのはこうした理由による。

【0041】

ポリエステル樹脂は溶融粘度が低いので、棒状または短冊状の試料を溶融状態でその形状を保持することができず、上記のような方法で伸長粘度を測定することができない。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物の伸長粘度の測定方法は、特願平 9-113038 号に記載された方法に従って行った。すなわち、直径が等しく、長さが長いダイと短いダイを付けたキャピラリーレオメーターを用いて、それぞれの溶融樹脂の圧力損失を測定する。次いで式 (5) に従い、仮想的な長さ 0 のダイの圧力損失 p_0 を算出する。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (5)$$

ここで、 p_1 は長いダイで測定される圧力損失、 p_2 は短いダイで測定される圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

【0042】

剪断粘度 η および剪断速度はキャピラリーレオメーターを用いて求めることができる。

【0043】

伸長粘度 η_e および歪み速度は、それぞれ下記式 (6) および (7) で算出される。

$$\eta_e = [9(n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta^2 \quad (6)$$

$$= 4 \eta^2 / 3(n+1) p_0 \quad (7)$$

は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式 (8) で定義される。

$$\eta = c^{n-1} \quad (8)$$

c は定数である。

【0044】

この様な方法で測定される η_e は伸長粘度である。

【0045】

従って上記の方法で求めた η_e 、 η から以下に示すようにして歪み硬化率を算出することができる。従って、本明細書において、歪み硬化率とは次の方法で算出した値をいう。

【0046】

前記方法で 280℃ における樹脂の伸長粘度と剪断粘度を測定した後、剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式 (9)

$$\eta = a^P \quad (9)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式 (10)

$$\eta_e = b^q \quad (10)$$

で近似して b と q を算出する。

$= 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $= 100 (1/s)$ 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3a \cdot 100^P$$

で算出することができる。

従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度 280℃、歪み速度 100 (1/s) での歪み硬化性の指標 $\eta_e - 3\eta$ は、300 Pa·s 以上であり、好ましくは 350 Pa·s 以上であり、より好ましくは 400 Pa·s 以上であり、更に好ましくは 500 Pa·s 以上であり、特に好ましくは 600 Pa·s 以上である。 $\eta_e - 3\eta$ が 300 Pa·s 未満であると、離型性や成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。上限値は特にないが、15000 Pa·s 程度である。

【0047】

また、伸長粘度は上記と同様の方法で求められ得る。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度 280℃において、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 以上であり、好ましくは 600 Pa·s 以上であり、より好ましくは 700 Pa·s 以上である。 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 未満であると、離型性や成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。上限値は特にないが、15000 Pa·s 程度である。

【0048】

平衡コンプライアンス J_{e0} は弾性変形の大きさの尺度であり、ゼロ剪断粘度 η_0 は塑性変形のしにくさの尺度である。従って、平衡コンプライアンスとゼロ剪断粘度の積である $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、樹脂の最大緩和時間の指標であり、高分子の絡み合いのほどけにくさを表す。平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 は、以下に示す方法に基づいて測定される。まず、応力制御型の溶融粘弾性測定装置を用い、試料をコーンアンドプレートにはさんで溶融させた後、一定の応力を加えて試料に生じる歪みを 280℃で測定する。この時のクリープコンプライアンス $J(t)$ は次式 (11) で定義される。

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (11)$$

ここで $\gamma(t)$ は歪み、 σ は応力、 t は時間である。得られた歪みの値から $J(t)$ を求め、クリープ曲線を作成する。また、十分に時間が経過した後のクリープコンプライアンスは次式 (12) のように近似的に表される。

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (12)$$

ここで、 J_{e0} は平衡コンプライアンス、 η_0 はゼロ剪断粘度である。従って上記式 (12) に従い、クリープ曲線を直線で近似し、その直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} を算出し、直線の傾きから η_0 を算出する。前記式 (12) の第一項 (J_{e0}) は弾性変形の大きさを、第二項 (t / η_0) は塑性変形の大きさを表す。

【0049】

従って、温度 280℃での本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、0.8 秒以上であり、好ましくは 0.9 秒以上であり、より好ましくは 1.0 秒以

上であり、更に好ましくは1.2秒以上であり、特に好ましくは1.5秒以上である。 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒未満であると、離型性・成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。 $J_{e0} \cdot \eta_0$ の上限値は特にないが、20秒である。

本発明のポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性が上述した数値となる理由は、シラン粘土複合体の分散状態に起因している。すなわち、本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散しているシラン粘土複合体は、配合前の膨潤性ケイ酸塩が有していたような、多数の層が積層して成る積層・凝集構造、すなわち、従来技術のような分散状態とは全く異なる。すなわち、シラン系化合物が導入される事によって、ポリエステル樹脂と親和性を有し、底面間隔が拡大され、それによって層同士が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、ポリエステル樹脂組成物中でシラン粘土複合体は、従来技術では達成し得ない程度に非常に細かくかつ互いに独立した薄板状となり、その数は原料である膨潤性ケイ酸塩に比べて著しく増大し、均一微分散する。かような分散状態が本発明のポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性の要因と成っており、それによって溶融成形時の離型性や成形サイクルが改善される。その際、結晶化によるひけ等の形状安定性を損なうこともない。さらに、シラン粘土複合体は上述したように非常に微細な薄板状で分散している為、成形品の表面性を損なうこともない。

【0050】

上述した、本発明のポリエステル樹脂組成物中で分散している微小・薄板状のシラン粘土複合体の構造は以下に述べる平均層厚、最大層厚、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）および分散粒子数で表現され得る。

【0051】

平均層厚を、薄板状で分散したシラン粘土複合体の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚の上限値は500Å以下であり、好ましくは450Å以下であり、より好ましくは400Å以下である。平均層厚が500Åより大きいと、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が上述した範囲にならない場合があり、その結果、離型性・成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きく、好ましくは30Åより大きく、より好ましくは50Åよ

り大きい。

【0052】

最大層厚を、本発明のポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散したシラン粘土複合体の層厚みの最大値であると定義すると、シラン粘土複合体の最大層厚の上限値は、2000 Å以下であり、好ましくは1800 Å以下であり、より好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が上述した範囲にならない場合があり、その結果、離型性・成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。また、成形品の表面性が損なわれる場合がある。シラン粘土複合体の最大層厚の下限值は特に限定されないが、10 Åより大きく、好ましくは50 Åより大きく、より好ましくは100 Åより大きい。

【0053】

平均アスペクト比を、樹脂中に分散したシラン粘土複合体の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。シラン粘土複合体平均アスペクト比が10未満であると、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が上述した範囲にならない場合があり、その結果、離型性・成形サイクル等の成形性が損なわれる傾向がある。平均アスペクト比は300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0054】

また、[N] 値を、本発明のポリエステル樹脂組成物の面積100 μm^2 における、シラン粘土複合体の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物におけるシラン粘土複合体の[N] 値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N] 値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらないので、1000より大きくする必要はない。[N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約50 μm ～100 μm 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が

$100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0055】

層厚および層長さは、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0056】

すなわち、いま仮に、上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置く。次いで、この試験片の面方向に垂直な方向で約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上のシラン粘土複合体を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0057】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、例えば、シラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体－水分散体を調製する工程、熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体－水分散体を混合する工程、熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を包含する方法によって得られる

まず、シラン粘土複合体－水分散体を調製する工程（以降、工程（A）と称す）を詳細に述べる。工程（A）の中で、シラン粘土複合体は、例えば、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させた後にシラン系化合物を添加する事により得られる。

【0058】

上記の分散媒とは、水、水と相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒を意味する。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルのような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0059】

膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させることは、該膨潤性ケイ酸塩を該分散媒中で十分に攪拌して分散させる事によりなし得る。拡大後の底面間隔は初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔に比べて、好ましくは3倍以上であり、より好ましくは4倍以上であり、特に好ましくは5倍以上である。上限値は特にない。ただし、底面間隔が約10倍以上に拡大すると、底面間隔の測定が困難になるが、この場合、膨潤性ケイ酸塩は実質的に単位層で存在する。ここで、本明細書において、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。

【0060】

底面間隔は小角X線回折法(SAXS)などで求めることが出来る。すなわち、分散媒と膨潤性ケイ酸塩を含む分散体におけるX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

【0061】

膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を効率的に拡大させるためには、数千rpm以上で攪拌するか、以下に示す物理的な外力を加える方法が挙げられる。物理的な外力は、一般に行われるフィラーの湿式微粉碎方法を用いることによって加えられ得

る。一般的なフィラーの湿式微粉碎方法としては、例えば、硬質粒子を利用するビーズミルが挙げられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩と任意の溶媒とを混合して攪拌し、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩との物理的な衝突によって膨潤性ケイ酸塩を分離させる。通常用いられる硬質粒子はフィラー粉碎用ビーズであり、例えば、ガラスビーズまたはジルコニアビーズ等が挙げられる。これら粉碎用ビーズは、膨潤性ケイ酸塩の硬度、または攪拌機の材質を考慮して選択され、上述したガラスまたはジルコニアに限定されない。その粒径もまた、膨潤性ケイ酸塩のサイズなどを考慮して決定されるために一概に数値で限定されるものではないが、直径0.1～6.0 mmの範囲にあるものが好ましい。ここで用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、上記の分散媒が好ましい。

【0062】

上記のように、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大して、凝集状態であった層を劈開してばらばらにし、個々独立に存在させた後にシラン系化合物を添加して攪拌する。この様に、劈開された膨潤性ケイ酸塩の層の表面に該シラン系化合物を導入する事によってシラン粘土複合体が得られる。

【0063】

シラン系化合物の導入は、分散媒を用いる方法の場合は、底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩と分散媒を含む分散体中にシラン系化合物を添加して攪拌することにより行われ得る。攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。シラン系化合物をより効率的に導入したい場合は、攪拌の回転数を1000 rpm以上、好ましくは1500 rpm以上、より好ましくは2000 rpm以上にするか、あるいは500 (1/s)以上、好ましくは1000 (1/s)以上、より好ましくは1500 (1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000 rpmであり、剪断速度の上限値は約500000 (1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行

ったり、剪断を加えても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0064】

物理的外力を用いる方法の場合、膨潤性ケイ酸塩に物理的外力を加えながら（例えば、湿式粉碎しながら）そこにシラン系化合物を加えることによって、シラン系化合物を導入し得る。

【0065】

膨潤性ケイ酸へのシラン系化合物の導入は、底面間隔が拡大した膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基および（または）水酸基とが反応する事によって、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入され得る。

【0066】

膨潤性ケイ酸塩中に導入されたシラン系化合物がさらに水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基などの様な反応活性な官能基を有している場合、この様な反応活性基と反応できる化合物を更に添加して、この化合物をこの反応活性基と反応させることも可能である。この様にして膨潤性ケイ酸塩に導入されたシラン系化合物の官能基鎖の鎖長を長くしたり、極性を変えることができる。この場合、添加される化合物としては上記のシラン系化合物自体も用いられ得るが、それらに限定されることなく、目的に応じて任意の化合物が用いられ得、例えば、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、及び水酸基含有化合物等が挙げられる。

【0067】

反応は室温で充分に進行するが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満であれば任意に設定されうる。

【0068】

シラン系化合物の使用量は、シラン粘土複合体－水分散体におけるシラン粘土複合体の分散性、シラン粘土複合体と樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物

中でのシラン粘土複合体の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩 100 重量部に対して、0.1 から 200 重量部であり、好ましくは 0.2 から 180 重量部であり、より好ましくは 0.3 から 160 重量部であり、更に好ましくは 0.4 から 140 重量部であり、特に好ましくは 0.5 から 120 重量部である。シラン系化合物の量が 0.1 重量部未満であると得られるシラン粘土複合体の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。また、200 重量部を越えると効果が変わらないので、200 重量部より多く添加する必要はない。

【0069】

シラン粘土複合体—水分散体の調製方法は特に限定されず、例えば、シラン粘土複合体を調製する際に得られる、水あるいは水を含有する分散媒とシラン粘土複合体を含む系をそのままシラン粘土複合体—水分散体として用いる方法、あるいは、分散媒を乾燥除去して予め調製したシラン粘土複合体と水あるいは水を含有する分散媒を十分に混合する方法等が挙げられる。

【0070】

尚、混合を効率よく行うためには、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は 500 rpm 以上、あるいは 300 (1/s) 以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は 25000 rpm であり、剪断速度の上限値は 500000 (1/s) である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0071】

工程 (A) で得られる粘土分散体に含まれるシラン粘土複合体は、膨潤性ケイ酸塩が有していたような初期の積層・凝集構造はほぼ完全に消失して薄板状に細

分化するか、あるいは層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態となる。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、シラン粘土複合体が細分化して薄板状に成るためには、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上が好ましく、4倍以上がより好ましく、5倍以上更に好ましい。

【0072】

以上の工程(A)をする事によって、シラン粘土複合体-水分散体を調製し得る。

【0073】

次に、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記シラン粘土複合体-水分散体を混合する工程(以降、工程(B)と称す)を詳細に述べる。

【0074】

本明細書において、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

【0075】

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および/またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および/またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分を意図する。

【0076】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体(例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など)や誘導体(テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など)も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエ

トキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0077】

上記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶性や機械的特性の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0078】

また、上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールやを使用し得る。また、 ϵ -カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、熱可塑性ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

【0079】

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的特性の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

【0080】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、溶融状態においてシラン粘土複合体を含むシラン粘土複合体-水分散体が十分に均一分散できる程度の溶融粘度となる分

子量を有するものを意味する。シラン粘土複合体-水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は 0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは 0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは 0.30 (dl/g) 以下である。

【0081】

尚、対数粘度が上記の範囲内であれば、熔融状態のポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体からなる群から選択される1種または2種以上を新たに添加しても差し支えない。

【0082】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、 150°C 付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で熔融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコール等の1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合によっ

て得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

【0083】

シラン粘土複合体－水分散体と熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、押出機や重合反応機などを用いて熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを熔融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いてシラン粘土複合体－水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。

【0084】

混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内等）等に添加混合することができる。混合の速度は、例えば、熔融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとシラン粘土複合体－水分散体を一括混合する方法や、シラン粘土複合体－水分散体を連続的に添加する方法が挙げられる。連続的に添加する場合、シラン粘土複合体－水分散体の添加速度は特に限定されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー 100 重量部に対して、シラン粘土複合体－水分散体を 0.01～10.0 重量部／分、好ましくは 0.03～8.0 重量部／分、より好ましくは 0.05～6.0 重量部／分で連続的に添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは 80℃～280℃であり、より好ましくは 80℃～250℃であり、更に好ましくは 80℃～200℃である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは 100℃以下であり、より好ましくは 80℃以下であり、更に好ましくは 50℃以下である。

【0085】

以上の工程（B）をする事によって、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレ

ポリマーとシラン粘土複合体－水分散体を混合し得る。

【0086】

最後に、熱可塑性ポリエステル樹脂を高分子量化する工程（以降、工程（C）と称す）を詳細に述べる。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステルの重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、熔融重縮合法あるいは固相重合法が挙げられる。

【0087】

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、熔融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、熔融重縮合反応あるいは固相重合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコール等の1種または2種以上を添加して使用する。

【0088】

高分子量化後の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）であり、好ましくは0.35～2.0（dl/g）であり、より好ましくは0.37～2.0（dl/g）であり、更に好ましくは0.40～1.8（dl/g）なるように調整される。対数粘度が0.3（dl/g）未満であると機械的特性が低く、また2.0（dl/g）より大きいと熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0089】

以上の工程（C）をする事によって、熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーとシラン粘土複合体－水分散体の存在下で熱可塑性ポリエステルの樹脂を高分子量化し得る。

【0090】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン－スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ラ

ンダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い)、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド樹脂、及びポリアリレート樹脂等の熱可塑性樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及びフェノールノボラック樹脂等の熱硬化性樹脂の単独または2種以上を組み合わせ使用し得る。

【0091】

更に、本発明のポリエステル樹脂組成物には、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明のポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。

【0092】

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、透明性が維持されかつ機械的特性に優れる2軸延伸フィルムにも利用できる。そのような成形品やフィルムは外觀、機械的特性および耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、家庭日用品、包装・容器資材、磁気記録テープ基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0093】

本発明のポリエステル樹脂組成物はレオロジー特性に特徴があり、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ が $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta \eta_e$ が $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒以上である事によって、離型性や成形サイクルなどの成形性を改善することができる。

【0094】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0095】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・テレフタル酸ジメチル：和光純薬（株）製、和光特級（以降、DMTと称す）
- ・エチレングリコール：日本触媒（株）製、モノエチレングリコール（以降、EGと称す）
- ・1, 4-ブタンジオール：東ソー（株）製、1, 4-ブタンジオール（以降、1, 4-BDと称す）
- ・膨潤性ケイ酸塩：クニミネ工業（株）のクニピアF（底面間隔=13 Å、以降クニピアFと称す）、豊順洋行（株）のベンゲルHVP（底面間隔=13 Å、以降ベンゲルHVPと称す）を用いた。
- ・ γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）、A-1120（以降、A1120と称す）
- ・ γ -(ポリオキシエチレン)プロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）、A-1230（以降、A1230と称す）
- ・ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：日本ユニカー（株）、A-187（以降、A187と称す）

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

(FT-IR)

シラン粘土複合体1.0 gをテトラヒドロフラン（THF）50 mlに添加し、24時間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄・除去した後、遠心分離を行い上澄みを分離した。この洗浄操作を3回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥したシラン粘土複合体約1 mgとKBr粉末約200 mgとを乳鉢を用いて十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用のKBrディスクを作製した。ついで

赤外分光器（島津製作所（株）製、8100M）を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却したMCT検出器を用い、分解能は 4 cm^{-1} 、スキャン回数は100回とした。

（平衡コンプライアンス J_{e0} およびゼロ剪断粘度 η_0 ）

本発明のポリエステル樹脂組成物を、温度 280°C 、圧力 $4.9 \times 10^6\text{ N/m}^2$ の条件で熱プレス成形し、厚さ 1.4 mm のシートを得た。得られたシートから直径 25 mm の円盤を切り出し、測定用試料とした。

【0096】

次に、応力制御型の溶融粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンティフィック社、DSR-200）を用い、前記試料をコーンアンドプレートにはさみ、窒素雰囲気中、 280°C で溶融させた後、そのまま5000秒静置し、一定応力 50 N/m^2 を加えて時計方向にねじり続け、クリープコンプライアンスを 280°C で測定した。

【0097】

上記のようにして測定された下記式（11）：

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (11)$$

で表されるクリープコンプライアンス $J(t)$ のクリープ曲線を、下記式（5）

：

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (5)$$

のように直線で近似し、かかる直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} および直線の勾配からゼロ剪断粘度 η_0 を算出した。

（伸長粘度 η_e および剪断粘度 η ）

2本のキャピラリーレオメーターをならべた構成であるツインキャピラリーレオメーター（ロザンド・プレシジョン製）を用い、それぞれに $L_1 = 1.6\text{ mm}$ 、 $D_1 = 1\text{ mm}$ のダイ（これを長いダイと呼ぶ）と $L_2 = 0.25\text{ mm}$ 、 $D_2 = 1\text{ mm}$ のダイ（これを短いダイと呼ぶ）を取り付け、バレルおよびダイを 280°C に設定して、それぞれに同量のポリエステル樹脂組成物を供給して溶融させる。その後、同時に押し出して剪断速度 $20 \sim 200\text{ (1/s)}$ の範囲で圧力損失 p_1 および p_2 を測定した。得られた圧力損失の値から、仮想的な長さ0のダイの圧力

損失 p_0 を次式 (5) を用いて算出した。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (5)$$

ここで p_1 は長いダイで測定された圧力損失、 p_2 は短いダイで測定された圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

伸長粘度 η_e および歪み速度は、それぞれ下記式 (6) および (7) で算出される。

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta^2 \quad (6)$$

$$= 4 \eta^2 / 3 (n+1) p_0 \quad (7)$$

は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、下記式 (8) で定義される。

$$\eta = c^{n-1} \quad (8)$$

c は定数である。

【0098】

剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により下記式 (9) :

$$\eta = a^P \quad (9)$$

で近似して a と P を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により下記式 (10) :

$$\eta_e = b^q \quad (10)$$

で近似して b と q を算出する。

$= 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $= 100 (1/s)$ 時の 3η との差 $\eta_e - 3\eta$ が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3a \cdot 100^P$$

で算出で算出した。

(分散状態の測定)

シラン粘土複合体に関しては、TEMを用いて以下のように行った。

【0099】

厚み $50 \sim 100 \mu m$ の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-1200EX) を使い、加速電圧 $80 kV$ で倍率 $4万 \sim 100万倍$ でシラン粘土複合体の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、 100 個以上の分

散粒子が存在する領域を選択し、粒子数（[N] 値）、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100 \mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値とした。

【0100】

平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値、最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とした。

【0101】

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0102】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

（小角X線回折法（SAXS）による底面間隔の測定）

X線発生装置（理学電機（株）製、RU-200B）を用い、ターゲットCu K α 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta = 0.2 \sim 16.0^\circ$ 、ステップ角 $= 0.02^\circ$ の測定条件で底面間隔を測定した。

【0103】

底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。

ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ 0.8° 以下である為に確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては $>100\text{\AA}$ とした。

(離型性)

本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥(140°C 、5時間)した後、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)、IS-75E)を用い、樹脂温度 $250\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、ゲージ圧約 10MPa 、射出速度約50%、樹脂充填後冷却時間20秒の条件で寸法約 $120\times 120\times 1\text{mm}$ の平板状試験片を射出成形した。

【0104】

評価は、金型温度を60、80、100、 120°C として、それぞれの温度での離型性を下記に従って3段階評価した。

○：突き出しピンにより、問題なく型離れした。

△：突き出しピンでは型離れしないので手ではがして、平板状の試験片を得た。

×：突き出しピンでは型離れしないので手ではがしたが、試験片は著しく変形した。

(冷却時間)

成形サイクルの指標として射出成型にて樹脂が金型に充填した後の冷却時間を用いた。冷却時間が短いほど成形サイクルが短くて済み、好ましい。

【0105】

冷却時間の評価は以下のようにして行った。まず、 140°C 、5時間乾燥したポリエステル樹脂組成物を、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、樹脂温度 $250\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、ゲージ圧約 10MPa 、射出速度約50%の条件で寸法約 $10\times 100\times 6\text{mm}$ の試験片を射出成形した。成形時、試験片が変形しない為に必要な冷却時間を測定した。金型温度は60、80、100、 120°C とした。

(中心線平均粗さ)

上記の同様の条件で成形したダンベル状試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。値が小さ

いほど、表面性に優れる。

(対数粘度)

得られたポリエステル樹脂組成物を乾燥 (140℃、4時間) した後、約 100 mg を精秤して、フェノール / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (1 / 1、重量比) 混合溶媒 20 ml を加えて 120℃ で溶解した。ウベローデ型粘度計を用いて、測定温度 25℃ にて、自動粘度測定装置 (ラウダ社製、ビスコタイマー) を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度 (η_{inh}) を求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln (t / t_0) \} / C$$

(ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度 (g / dl)))

(灰分率)

シラン粘土複合体に由来する、ポリエステル樹脂組成物の灰分率は、J I S K 7052 に準じて測定した。

(実施例 1)

3000 g のイオン交換水に 160 g のクニピア F を加え、日本精機 (株) 製の湿式ミルを用いて 5000 rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、10 g の A1120 を加えてから更に、表 1 に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体-水分散体を調製した。(なお、シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものを SAXS により底面間隔を測定し、および THF で洗浄したものの FT-IR によりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果は表 1 に示す (実施例 2 ~ 6 も同様)。

【0106】

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6
イオン交換水	g	3000	2000	1200	3000	3000	3500
エチレングリコール			1000				
クニピアF		160	160	50	160	160	
ベンゲルHVP							280
A1120		10	10	3.5			14
A1230					10		
A187						10	
攪拌条件:回転数	rpm	5000	5000	5000	6000	6000	5000
攪拌条件:時間	hr	1.0	1.5	1.0	2.0	2.0	1.5
単離した粘土複合体の底面間隔	A	26	20	22	21	19	27
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 エチレン基

上記とは別に、重合機に3000gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら溶融させた。次いで系を140～150℃に保ち、180rpmで攪拌しながらシラン粘土複合体－水分散体を徐々に添加する事によって、BHETとシラン粘土複合体－水分散体を混合した。添加速度は約2500g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

【0107】

シラン粘土複合体－水分散体添加終了後、系を240℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体－水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、0.8gの三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を投入し、更に280℃に昇温した。昇温後、減圧 (0.5～5.0 torr) して溶融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表2に示す。

【0108】

【表 2】

実施例			1	2	3	4	5	6
イオン交換水	g		3000	2000	1200	3000	3000	3500
エチレングリコール	g			1000				
クニピアF	g		160	160	50	160	160	
ベンゲルHVP	g							280
A1120	g		10	10	3.5			14
A1230	g					10		
A187	g						10	
重合性アクリル(BHET)(*)	g		3000	3000	3000	3000	3000	3000
水分散体の添加速度	g/h		2500	2000	2500	2000	1400	1400
重合			溶融重縮合					
対致粘度	g/dl		0.58	0.60	0.61	0.61	0.59	0.54
灰分率	wt%		6.58	6.57	2.16	6.58	6.65	10.25
$J_{e_0} \cdot \eta_0$	秒		2.5	1.1	1.0	2.2	2.0	3.2
$\eta_0 - 3\eta$	Pa·s		2477	1135	824	2277	2050	3099
$\Delta \eta_0$	Pa·s		2340	989	756	2200	1980	3125
成型性	金型 60℃	—	○	○	○	○	○	○
	80℃	—	○	△	○	○	○	○
	100℃	—	○	△	○	○	○	○
	120℃	—	○	○	○	○	○	○
	—	—	○	○	○	○	○	○
冷却時間	金型 60℃	秒	10	18	15	10	11	8
	80℃	秒	10	22	16	10	11	9
	100℃	秒	10	22	17	10	11	9
	120℃	秒	10	20	15	10	11	8
	—	—	—	—	—	—	—	—
中心線平均粗さ	nm		22	85	18	22	22	32
分散粒子数[N]	個/wt%-100 μ^2		132	30	140	122	115	198
平均アスペクト比	—		143	35	161	133	106	89
平均層厚	Å		75	390	70	84	105	60
最大層厚	Å		300	1350	280	350	350	240

(*) : BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(実施例 2)

2000gのイオン交換水と1000gのエチレングリコールの混合溶媒と160gのクニピアFとを、湿式ミルを用いて、5000rpm、30分攪拌・混合した。その後、10gのA1120を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。BHETとシラン粘土複合体-水分散体との混合および溶融重縮合は実施例1と同様に行い、評価した。

(実施例 3)

1200gのイオン交換水と50gのクニピアFとを、湿式ミルを用いて5000rpm、5分間攪拌して混合した。その後、3.5gのA1120を加えてから更に、表1に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。BHETとシラン粘土複合体-水

分散体との混合および溶融重縮合は実施例 1 と同様に行い、評価した。

(実施例 4)

A 1 1 2 0 の代わりに 1 0 g の A 1 2 3 0 を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 5)

A 1 1 2 0 の代わりに 1 0 g の A 1 8 7 を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 6)

3 5 0 0 g のイオン交換水と 2 8 0 g のベンゲル H V P とを、湿式ミルを用いて 5 0 0 0 r p m、1 0 分間攪拌して混合した。その後、1 4 g の A 1 1 2 0 を加えてから更に、表 1 に示した条件で攪拌する事によってシラン粘土複合体と水を含むシラン粘土複合体-水分散体を調製した。B H E T とシラン粘土複合体-水分散体との混合および溶融重縮合は実施例 1 と同様に行い、評価した。

(比較例 1)

反応器に、3 0 0 0 g の B H E T、7.5 g の A O 6 0 および 0.6 0 g の $S b_2O_3$ を添加し、反応温度 2 7 0 ~ 2 8 0 °C、減圧下 (0.8 ~ 5.0 t o r r) 溶融重縮合を行い、ポリエチレンテレフタレート樹脂を重合した。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂 2 2 5 0 g と 4.5 g の p - t - ブチル安息香酸ナトリウム (結晶化核剤) を、2 軸押出機 (日本製鋼 (株)、L A B O T E X 3 0) を用い、設定温度 2 6 0 ~ 2 8 0 °C、回転数 1 0 0 r p m の条件で溶融混練し、評価した。従来技術の一つである結晶化核剤の添加では、成形条件によっては成形性が全く改善されない場合があった。

【0 1 0 9】

なお、評価結果を表 3 に示す (比較例 2 ~ 7 も同様)。

【0 1 1 0】

【表 3】

比較例			1	2	3	4	5	6	7
イオン交換水	g								840
エチレングリコール	g					3000	3000		
クニピアF	g			160	160	160	160	160	280
A1120	g				10	10		10	
重合性ポリマー(BHET)(※1)	g			3000	3000	3000			
重合性ポリマー(DMT)(※2)	g						2400		
ポリエチレンテレフタレート(※3)	g		2250					2250	3900
結晶化核剤(※4)	g		4.5						
製造方法			溶融混練				溶融混練		
対数粘度	g/dl		0.62	0.62	0.63	0.62	0.63	0.62	0.62
灰分率	wt%		0.00	6.57	6.58	6.55	6.57	6.62	6.64
$J_{e0} \cdot \eta_0$	秒		0.20	0.21	0.21	0.23	0.21	0.20	0.20
$\eta_0 - 3\eta$	Pa·s		175	182	186	185	180	176	185
$\Delta\eta_0$	Pa·s		244	250	248	256	249	228	236
離型性	金型 60℃	—	○	×	×	△	△	×	×
	80℃	—	△	×	×	×	×	×	×
	100℃	—	×	×	×	×	×	×	×
	120℃	—	○	×	×	×	×	×	×
冷却時間	金型 60℃	秒	35	成形不可	成形不可	45	46	成形不可	成形不可
	80℃	秒	50	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
	100℃	秒	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
	120℃	秒	35	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
中心線平均粗さ	nm		20	806	750	668	670	660	668
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ^2		未測定	1	1	3	3	1	10
平均アスペクト比(※5)	—		未測定	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	2.5
平均層厚(※6)	Å		未測定	3.2万	3.3万	9800	9900	3.0万	2800
最大層厚(※7)	Å		未測定	90万	93万	2.5万	2.6万	90万	8100

(※1):BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(※2):DMT:ジメチルテレフタレート

(※3):比較例1と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂

(※4):p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム

(※5):板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径の平均値とした。

(※6):板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の平均値とした。

(※7):板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(比較例 2)

シラン粘土複合体—水分散体の代わりに160gのクニピアFを用いた以外は実施例1と同様の方法によってポリエチレンテレフタレート樹脂を重合し、評価した。クニピアFを直接添加しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピアF粒子が分散しているのに過ぎないので、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例 3)

160gのクニピアFに10gのA1120をスプレーを用いて直接噴霧し、1時間混合する事によって処理した。すなわち、粘土層を劈開せずに凝集体のまま処理した(これを、シラン処理クニピアFと称す)。シラン処理クニピアFに

は 1 級アミノ基、2 級アミノ基およびエチレン基に由来する吸収帯が観測されたが、底面間隔は 13 Å であり、初期値と変わっていなかった。この事は、該シラン処理クニピア F は、本発明で用いられるシラン粘土複合体の構造とは異なる事を意味する。

【0111】

シラン粘土複合体—水分散体の代わりに、上記のシラン処理クニピア F を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で溶融重縮合を行い、評価した。シラン処理クニピア F は μm レベルの粗大な粒子として分散しているのに過ぎないので、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例 4)

3000 g の EG に 160 g のクニピア F を加え、湿式ミルで 5000 rpm、15 分間攪拌した。水を用いていないのでクニピア F の底面間隔がほとんど拡大せず、また層も劈開していない。その状態で、10 g の A1120 を加えてから更に、実施例 1 と同じ条件で攪拌して混合物を調製した。該混合物から、固形分を分離、乾燥、粉碎した物には、1 級アミノ基、2 級アミノ基、及びエチレン基に由来する吸収帯が観測されたが、底面間隔は 15 Å であり、初期値とほとんど変わっていなかった。この事は、本発明で用いられるシラン粘土複合体の構造とは異なる事を意味する。

【0112】

シラン粘土複合体—水分散体の代わりに、上記の混合物を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で溶融重縮合を行い、評価した。その結果、 μm レベルの粗大な粒子が分散しているのに過ぎないので、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。更に、粗大な粒子の為に表面性も損なわれた。

(比較例 5)

3000 g の EG に 160 g のクニピア F を加え、湿式ミルで 5000 rpm、15 分間攪拌した。水を用いていないのでクニピア F の底面間隔がほとんど拡大せず、また層も劈開していない。

【0113】

反応器に、EGとクニピアFを攪拌したもの、2300gのDMT、7.5gのAO60、0.65gの $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約190℃で約3時間攪拌してDMTとEGをエステル交換させた。次いで、反応温度250～270℃で、減圧下(0.8～5.0 torr)で、クニピアFの存在下で熔融重縮合を行い、評価した。クニピアFをEGと混合して重合しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピアF粒子が分散しているのに過ぎないので、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例6)

2軸押出機(日本製鋼(株)、LABOTEX30)を用い、2250gのポリエチレンテレフタレート樹脂(比較例1と同様の方法で得た)および171gのシラン処理クニピアF(比較例3と同様の方法によって得た)を、設定温度260～280℃、回転数100rpmの条件で熔融混練し、評価した。シラン処理クニピアFを直接混練しただけでは、 μm レベルの粗大な粒子が分散しているにすぎず、離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

【0114】

(比較例7)

イオン交換水840gと280gのクニピアFとを超音波をかけて混合し、クニピアFを膨潤させた。

【0115】

40mm径2軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用い、設定温度260～280℃、回転数350rpmの条件にて、2250gのポリエチレンテレフタレート樹脂(比較例1と同様の方法で得た)と上記混合物を熔融混練し(揮発する水分はベント口から減圧除去した)、評価した。このように、水で膨潤させたクニピアFを樹脂と熔融混練しても、均一微分散しないために、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、 $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

【0116】

【発明の効果】

熱可塑性ポリエステル樹脂中において、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化することによって、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ が300 Pa・s以上であり、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa・sであり、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒以上となり、結果として、冷却時間や金型温度等の成形条件、あるいは成形品の形状によらず、離型性や成形サイクルを改善することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形条件や成形品の形状によらず、離型性や成形サイクル等の成形性に優れるポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂およびシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、シラン粘土複合体が膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入される事により調製され、かつ、温度 280℃、歪み速度 100 (1/s) での樹脂組成物の伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の 3 倍値との差 ($\eta_e - 3\eta$) が 300 Pa·s 以上である、ポリエステル樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社